

УДК 535.551+535.012.21

ДИХРОИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Cr^{2+} В КРИСТАЛЛЕ KZnF_3 В ПОЛЕ ОДНООСНОГО ДАВЛЕНИЯ

С.И. Никитин, И.Н. Субачева, Р.В. Юсупов

Аннотация

В работе сообщается о наблюдении интенсивного спектра линейного дихроизма поглощения на переходе ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ионов Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 , возникающего в поле одноосного давления. Предложена модель, связывающая наблюдаемый в эксперименте сигнал с ориентацией ян-теллеровских центров, происходящей вследствие их перераспределения между минимумами адиабатического потенциала вибронной $E \otimes e$ -задачи, становящимися неэквивалентными при деформации кристалла, сонаправленной с осью C_4 кристалла. Анализ измеренных зависимостей амплитуды сигнала дихроизма от приложенного давления позволил оценить величины константы электрон-деформационного взаимодействия $V_{ES} = 33600 \pm 1300 \text{ см}^{-1}$ и туннельного расщепления $\delta = 12.9 \pm 1.6 \text{ см}^{-1}$, а также охарактеризовать поле случайных деформаций в кристалле.

Ключевые слова: эффект Яна–Теллера, примесный центр, перовскит, дихроизм, одноосное давление.

Введение

Исследования примесных центров с орбитально-вырожденным основным состоянием в высокосимметричных кристаллах активно проводились во второй половине XX века в связи с предсказанием эффекта Яна–Теллера и длительными попытками его экспериментального обнаружения. В настоящее время интерес к подобным объектам определяется существенной ролью орбитального упорядочения, возникающего вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера, в формировании необычных электронных свойств концентрированных соединений переходных металлов. К таким свойствам относятся, например, высокотемпературная сверхпроводимость в купратах и колоссальное магнитосопротивление в манганитах.

Известно, что информативным подходом к изучению анизотропных примесных центров в кубических кристаллах являются исследования во внешних аксиальных полях. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований спектров линейного дихроизма поглощения, наблюдаемых на переходе ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ионов Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 в поле одноосного давления. Данный кристалл имеет структуру кубического перовскита, ионы хрома замещают в нем ионы Zn^{2+} и оказываются в позиции с шестикратным октаэдрическим окружением ионов фтора. Основным состоянием иона Cr^{2+} в октаэдрическом окружении является орбитальный дублет 5E_g . В этой ситуации ожидается реализация эффекта Яна–Теллера в пределе сильной вибронной связи [1, 2]. Отметим, что оптической спектроскопии ионов Cr^{2+} как в оксидных, так и во фторидных кристаллах посвящено небольшое число работ.

В исследованиях, представленных в настоящей работе, ярко проявляется ян-теллеровский характер ионов Cr^{2+} . Нами предложена модель, позволяющая объяснить имеющиеся наблюдения. Показано, что для достижения количественного

согласия теории с экспериментом необходимо учитывать поле случайных деформаций, неизбежно присутствующее в синтезированных кристаллах.

1. Экспериментальная процедура

Образцы для исследований были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера. Для легирования использовалось соединение CrF_2 , полученное прокаливанием соли CrF_3 в токе водорода. Концентрация активатора составляла $0.1 \div 1\%$ по шихте. Отметим, что все образцы содержали ионы хрома как в двух-, так и в трехвалентном состоянии. Ориентация кристаллов по оси C_4 осуществлялась по плоскостям спайности, по осям C_2 и C_3 – на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2М. Точность ориентации составляла $\pm 2^\circ$. Для измерений использовались кристаллы в виде прямоугольных параллелепипедов с типичными размерами $2 \times 3 \times 6$ мм³. Спектры оптического поглощения измерялись в однолучевой схеме с германиевым фотодиодом в качестве детектора. Для селекции по длинам волн использовался монохроматор ДФС-12.

Спектры линейного дихроизма поглощения измерялись по чувствительной дифференциальной методике [3]. Свет, вышедший из монохроматора, проходил через поляризатор и сильнохроматическую фазовую пластинку с углом 45° между осями и становился псевдодеполяризованным, то есть имеющим равные интенсивности всех его поляризационных компонент. Вращение анализатора, помещенного перед исследуемым образцом, приводило при наличии анизотропии поглощения к модуляции интенсивности прошедшего через образец света. Амплитуда сигнала на удвоенной частоте вращения анализатора пропорциональна величине линейного дихроизма. Абсолютная величина сигнала дихроизма определялась как

$$D = \frac{I_{\parallel}(\lambda) - I_{\perp}(\lambda)}{I_{\parallel}(\lambda) + I_{\perp}(\lambda)} \quad (1)$$

и экспериментально рассчитывалась через измеренные в одинаковых условиях сигналы дихроизма $(I_{\parallel}(\lambda) - I_{\perp}(\lambda))$ и интенсивность прошедшего через образец света при нулевом приложенном давлении $I_0(\lambda)$ как

$$D = \frac{I_{\parallel}(\lambda) - I_{\perp}(\lambda)}{2I_0(\lambda)}, \quad (2)$$

что в условиях слабого поглощения может быть записано как $D = [\kappa_{\perp}(\lambda) - \kappa_{\parallel}(\lambda)]/2$, где $\kappa(\lambda)$ – коэффициент поглощения образца. Эксперименты при криогенных температурах проводились в стеклянном заливном криостате. Одноосное давление создавалось пневматическим прессом с величиной прикладываемого к образцу давления до 100 МПа. Величина создаваемой деформации рассчитывалась с использованием известных значений компонент тензора упругой податливости $S_{11} = 0.821 \cdot 10^{-12}$ см²/дин и $S_{12} = -0.204 \cdot 10^{-12}$ см²/дин [4]: относительная деформация симметрии E_{θ} равна $\epsilon_{\theta} = (S_{11} - S_{12}) \cdot P$, где P – величина давления, приложенного вдоль оси C_4 .

2. Экспериментальные результаты

Спектры поглощения и линейного дихроизма поглощения при температуре 4.2 К и давлении, приложенном вдоль осей C_4 и C_3 кристалла, представлены на рис. 1. Полоса поглощения с положением максимума на 820 нм обладает слабо выраженной структурой и соответствует переходу $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$. На ее длинноволновом крыле наблюдаются две узкие бесфононные линии. Широкая структурная

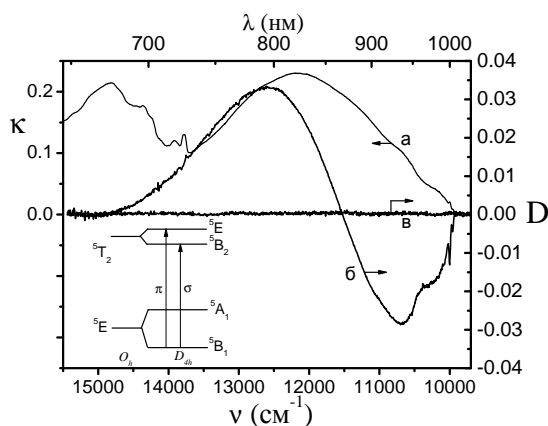


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{2+}$, Cr^{3+} (а) и линейного дихроизма поглощения при $P\|C_4$ (б) и $P\|C_3$ (в), $T = 4.2$ К, $P = 64$ МПа. На вставке показана схема уровней иона Cr^{2+} в кристаллическом поле симметрии D_{4h} и поляризации переходов из основного состояния 5B_1

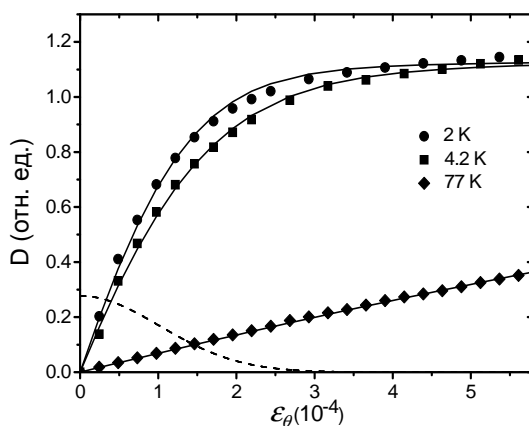


Рис. 2. Зависимости сигнала дихроизма от давления при 2, 4.2 и 77 К, $\lambda = 800$ нм, $P\|C_4$. Точками показаны экспериментальные данные, линиями – результат аппроксимации (см. текст). Пунктирной кривой показано распределение величин случайных деформаций в кристалле

полоса поглощения с максимумом на 670 нм принадлежит ионам Cr^{3+} и соответствует переходу $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$. При одноосной деформации, сонаправленной с осью C_4 кристалла, наблюдается интенсивный сигнал линейного дихроизма на широкой электронно-колебательной полосе поглощения ионов Cr^{2+} (рис. 1). При давлении той же величины, приложенном вдоль оси C_3 кристалла, сигнала дихроизма не наблюдалось.

Форма сигнала дихроизма на широкой электронно-колебательной полосе не изменяется при варьировании приложенного давления. Зависимости величины сигнала дихроизма от давления на длине волны 800 нм представлены на рис. 2. Подобные зависимости на других длинах волн в пределах широкой полосы поглощения ионов Cr^{2+} при фиксированной температуре характеризуются одинаковым характером зависимости и отличаются лишь по амплитуде.

3. Физическая модель

Рассмотрим природу наблюдаемого явления. Амплитуда сигнала дихроизма на широкой полосе, сопоставимая по порядку величины с коэффициентом поглощения, говорит о специфичном механизме, задействующем значительную часть ансамбля поглощающих свет частиц. Мы связываем данное наблюдение с проявлением эффекта Яна–Теллера. Основное состояние иона Cr^{2+} – орбитальный дублет ${}^5E_g(t_{2g}^3e_g)$ – сильно взаимодействует с колебаниями ближайшего окружения E_g симметрии. Искажения кластера $[\text{CrF}_6]^{4-}$ описываются нормальными координатами Q_θ и Q_ε , преобразующимися соответственно как $(3z^2 - r^2)$ и $(x^2 - y^2)$ [5]. Они могут быть выражены в виде $Q_\theta = \rho \cos \varphi$ и $Q_\varepsilon = \rho \sin \varphi$, где φ – полярный угол на плоскости $(Q_\theta, Q_\varepsilon)$, отсчитываемый от оси Q_θ . Решение ян-теллеровской $E \otimes e$ -задачи хорошо известно. Учет линейных и кубических ($\sim \rho^3$) по искажениям кластера членов вибронного гамильтониана дает адиабатический потенциал с тремя эквивалентными минимумами, которые отвечают вытянутым либо сжатым вдоль трех осей C_4 конфигурациям кластера. При низких температурах частицы оказываются локализованными в окрестности минимумов, где состояния системы в случае сильного эффекта Яна–Теллера описываются вибронными волновыми функциями вида $\Phi_i = \psi_- \Psi_i(\rho, \varphi)$, $i = X, Y, Z$, где ψ_- – электронная волновая функция нижнего листа адиабатического потенциала, а $\Psi_i(\rho, \varphi)$ – ядерная волновая функция, локализованная вблизи точек $\rho = \rho_0$, $\varphi = \varphi_{\min}$ [5]. При конечной высоте барьеров, разделяющих минимумы, между ними происходит туннелирование, существенно переопределяющее энергетический спектр системы: тремя нижайшими уровнями оказываются вибронные дублет E_g и синглет A_1 (либо A_2). Последний лежит по энергии выше дублета на интервал δ , называемый туннельным расщеплением [5]. Волновые функции системы, отвечающие дублету и синглету, в случае стабилизации вытянутых вдоль осей C_4 конфигураций кластера представляют собой линейные комбинации вида

$$\begin{aligned} |A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Phi_X + \Phi_Y + \Phi_Z), \\ |E_\theta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Phi_Z - \Phi_X - \Phi_Y), \\ |E_\varepsilon\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_X - \Phi_Y), \end{aligned} \quad (3)$$

где Φ_i – электронно-колебательные состояния, отвечающие минимумам адиабатического потенциала, при условии, что оси системы координат совпадают с осями C_4 кристалла.

Гамильтониан системы с учетом взаимодействия с искажениями E_g -симметрии, описываемыми компонентами относительной деформации ϵ_θ и ϵ_ε , в базисе функций (3) имеет вид:

$$H = H_0 + H_{ES} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & rV_{ES}\epsilon_\theta & rV_{ES}\epsilon_\varepsilon \\ rV_{ES}\epsilon_\theta & -qV_{ES}\epsilon_\theta & qV_{ES}\epsilon_\varepsilon \\ rV_{ES}\epsilon_\varepsilon & qV_{ES}\epsilon_\varepsilon & qV_{ES}\epsilon_\theta \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где q и r – матричные элементы типа $q = \langle E_\varepsilon | U_\theta | E_\varepsilon \rangle = -\langle E_\theta | U_\theta | E_\theta \rangle = \dots$ и $r = \langle A_1 | U_\theta | E_\theta \rangle = \langle A_1 | U_\varepsilon | E_\varepsilon \rangle$, V_{ES} – константа электрон-деформационного взаимодействия.

В поле одноосной деформации, сонаправленной с осью C_4 кристалла, ансамбль ян-теллеровских центров при низких температурах становится существенно

анизотропным вследствие распределения центров между уже неэквивалентными минимумами. Соответственно, и оптические спектры такой системы окажутся анизотропными по отношению к направлению прикладываемого давления ($\vec{E} \parallel P$ и $\vec{E} \perp P$). На наш взгляд, явление именно такой природы обусловило наблюдение нами интенсивного сигнала линейного дихроизма на полосе поглощения ионов Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 . В минимумах адиабатического потенциала кластер $[\text{CrF}_6]^{4-}$ обладает тетрагональной симметрией и имеет структуру энергетических уровней, представленную на вставке к рис. 1. Ортогонально поляризованные переходы из основного состояния ${}^5B_{1g}$ на подуровни возбужденного триплетта 5E_g и ${}^5B_{2g}$ естественным образом объясняют структуру спектра дихроизма. Наша гипотеза объясняет и отсутствие сигнала дихроизма при давлении, сонаправленном с осью C_3 кристалла: взаимодействие с такими деформациями оставляет минимумы адиабатического потенциала эквивалентными.

Задача о распределении центров между минимумами адиабатического потенциала в зависимости от величины приложенного давления и температуры образца для случая $P \parallel C_4$ допускает аналитическое решение. Предположим, что давление приложено вдоль оси z , а свет распространяется вдоль направления x . Тогда, считая, что спектр поглощения обусловлен электродипольными переходами, а создаваемое возмущение не модифицирует электронные волновые функции начальных и конечных состояний, получаем, что сигнал дихроизма в пределах полосы поглощения будет пропорционален

$$D \propto \frac{N_Z - N_Y}{N_X + N_Y + N_Z}, \quad (5)$$

где N_i – населенности соответствующих состояний. Распределение Больцмана между уровнями энергии, а также знание собственных векторов гамильтониана (4) вместе с выражениями для базисных функций (3) позволяет определить населенности минимумов, соответствующих состояниям Φ_X , Φ_Y и Φ_Z . В результате нами было получено выражение:

$$D \propto \frac{\exp\left(\frac{3x-1}{\tau}\right) \left(\cosh \frac{\Omega}{\tau} + \frac{x(1-4\sqrt{2}a)+1}{\Omega} \sinh \frac{\Omega}{\tau} \right) - 1}{2 \exp\left(\frac{3x-1}{\tau}\right) \cosh \frac{\Omega}{\tau} + 1}, \quad (6)$$

где введены безразмерные параметры $x = qV_{ES}\epsilon_\theta/\delta$, $\tau = 2k_B T/\delta$, $\Omega = \sqrt{(4a^2+1)x^2+2x+1}$, $a = r/q$.

Кривые, рассчитанные по формуле (6), по характеру воспроизводят экспериментально полученные зависимости от давления. Более того, каждая из зависимостей от давления для температур 2 К и 4.2 К может быть практически идеально аппроксимирована функцией вида (6). Однако оказалось, что предлагаемая модель не допускает одновременного описания данных для этих двух температур в рамках единого набора параметров. Становится очевидной необходимость учета дополнительных факторов.

Одним из таких факторов, требующих учета в большинстве экспериментальных работ по эффекту Яна–Теллера и его проявлениям в эксперименте, являются случайные деформации, связанные с неидеальностью кристалла – наличием в нем различного вида дефектов, возмущающих кристаллическую структуру. Экспериментально установлено, что при нулевом давлении сигнал дихроизма отсутствует. Причинами этого являются ориентационное вырождение анизотропных центров

в кубических кристаллах и усреднение между тремя эквивалентными конфигурациями тетрагональной симметрии для каждого ян-теллеровского центра за счет туннелирования между минимумами адиабатического потенциала. Соответственно, случайные деформации в нашей модели также не должны приводить к понижению общей кубической симметрии задачи. Поэтому в нашем подходе деформации симметрии E_g , взаимодействующие с основным дублетом, были выражены как $\epsilon_{\theta s} = \epsilon_s \cos \phi$ и $\epsilon_{\varepsilon s} = \epsilon_s \sin \phi$ с равномерным распределением по ϕ в пределах от 0 до 2π и неким распределением $f(\epsilon_s)$, характеризующимся максимумом при $\epsilon_s = 0$ и спадающим по мере роста ϵ_s . При ненулевом давлении вдоль оси C_4 кристалла искажения от поля случайных деформаций и приложенного давления считались аддитивными. Процедура усреднения по ансамблю выполнялась путем вычисления интеграла:

$$\langle D(T, \epsilon_\theta) \rangle \propto \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \epsilon_s D(T, \epsilon_\theta + \epsilon_{\theta s}, \epsilon_{\varepsilon s}) f(\epsilon_s) d\epsilon_s. \quad (7)$$

Здесь функция $D(T, \epsilon_\theta, \epsilon_\varepsilon)$ определялась выражением (5), необходимая при этом диагонализация гамильтониана (4) выполнялась с использованием компьютера. Аппроксимация зависимостей от давления выполнялась в пределе сильной вибронной связи ($q = 0.5$, $r = -\sqrt{2}$). Варьируемыми, кроме амплитуды сигнала дихроизма, являлись величины V_{ES} , δ и параметр распределения случайных деформаций w . Деформации, создаваемые равномерно распределенными по кристаллу статистически независимыми дефектами кристаллической решетки небольшой величины, описываются гауссовым распределением [6]

$$f(\epsilon_s) = \frac{1}{w\sqrt{\pi/2}} \exp \left[-2 \frac{\epsilon_s^2}{w^2} \right]. \quad (8)$$

Результат совместной аппроксимации трех зависимостей сигнала дихроизма от давления при температурах 2 К, 4.2 К и 77 К методом наименьших квадратов показан на рис. 2 сплошными линиями. Видно, что в рамках достаточно простой модели с учетом поля случайных деформаций в кристалле достигнуто хорошее согласие теории с экспериментом. Получены значения параметров модели $V_{ES} = 33600 \pm 1300 \text{ см}^{-1}$, $\delta = 12.9 \pm 1.6 \text{ см}^{-1}$. Ширина распределения (8) оказалась равной $w = (1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ в единицах относительной деформации. Этому значению соответствует средняя величина взаимодействия иона Cr^{2+} со случайными деформациями в нашем образце $qV_{ES}w = 1.7 \text{ см}^{-1}$. Линейная ян-теллеровская константа V связана с V_{ES} и расстоянием до ближайших соседей R для шестикратного октаэдрического окружения выражением $V = \sqrt{3}V_{ES}/2R$ и с учетом $a = 2R = 4.055 \text{ \AA}$ для KZnF_3 может быть оценена как $V \approx 1.7 \text{ эВ/\AA}$ [5].

Заключение

Итак, наблюдаемый в эксперименте интенсивный сигнал линейного дихроизма в пределах электронно-колебательной полосы поглощения ионов Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 мы связываем с ориентацией ян-теллеровских центров, происходящей вследствие перераспределения центров между минимумами адиабатического потенциала, становящимися неэквивалентными при одноосной деформации кристалла, сонаправленной с осью C_4 . Анализ измеренных зависимостей от давления позволил определить величины константы электрон-деформационного взаимодействия и туннельного расщепления, а также охарактеризовать поле случайных деформаций в кристалле.

Summary

S.I. Nikitin, I.N. Subacheva, R.V. Yusupov. Dichroism of Absorption of Cr^{2+} Centers in KZnF_3 Crystal under Uniaxial Stress.

Observation of the intense linear dichroism spectrum on the ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ transition of Cr^{2+} ions in KZnF_3 crystal under uniaxial pressure is reported. The model is proposed, which assigns the observed spectrum to the alignment of the Jahn–Teller Cr^{2+} centers occurring as a result of the redistribution between the adiabatic potential minima of the $E \otimes e$ vibronic problem that become inequivalent under uniaxial pressure applied along the C_4 axis of the crystal. Analysis of the observed dependences of the dichroism signal amplitude on the applied pressure made it possible to estimate the electron-strain constant $V_{ES} = 33600 \pm 1300 \text{ cm}^{-1}$ and the tunnel splitting $\delta = 12.9 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$, as well as to characterize the random strain field in the crystal.

Key words: Jahn–Teller effect, impurity center, perovskite, dichroism, uniaxial pressure.

Литература

1. *Ham F.S.* Acoustic paramagnetic resonance spectrum of Cr^{2+} in MgO // *Phys. Rev. B.* – 1971. – V. 4. – P. 3854–3869.
2. *Fletcher J.R., Stevens K.W.H.* The Jahn–Teller effect of octahedrally coordinated $3d^4$ ions // *J. Phys. C.* – 1969. – V. 2. – P. 444–456.
3. *Запасский В.С., Намадзе А.Л.* О возможностях методики сильнохроматической фазовой пластинки // *Оптика и спектр.* – 1972. – Т. 32, № 5. – С. 1015–1019.
4. *Burriel R., Bartolome J., Gonzalez D., Navarro R., Ridou C., Rousseau M., Bulou A.* KZnF_3 cubic perovskite. Heat capacity and lattice dynamics // *J. Phys. C.* – 1987. – V. 20. – P. 2819–2827.
5. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1973. – Т. 2. – 352 с.
6. *Stoneham A.M.* Shapes of inhomogeneously broadened lines in solids // *Rev. Mod. Phys.* – 1969. – V. 41. – P. 82–108.

Поступила в редакцию
12.01.10

Никитин Сергей Иванович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *sergey.nikitin@ksu.ru*

Субачева Ирина Николаевна – аспирант кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *subirina@gmail.com*

Юсупов Роман Валерьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *ryusupov.kazan@gmail.com*